

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-176337

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月24日

B 01 J 29/18  
 B 01 D 53/36  
 B 01 J 29/28  
       37/02  
 F 01 N 3/28

1 0 4  
 3 0 1  
 3 0 1

A 6750-4G  
 A 8616-4D  
 A 6750-4G  
 C 2104-4G

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全14頁)

⑭ 発明の名称 排気ガス浄化用触媒組成物、排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-305429

⑯ 出 願 平2(1990)11月9日

⑰ 発 明 者 安 部 文 夫 愛知県半田市相賀町1番地の29  
 ⑰ 発 明 者 鈴 木 純 一 三重県桑名市大字小貝須字柳原351番地の13  
 ⑰ 発 明 者 野 田 直 美 愛知県一宮市大和町馬引字郷裏13番地  
 ⑰ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号  
 ⑰ 代 理 人 弁理士 渡邊 一平 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒組成物、排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a)Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトと、(b)Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属を含有する耐熱性酸化物とからなる排気ガス浄化用触媒組成物。

(2) 前記(b)成分の耐熱性酸化物が、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、これらの複合酸化物、並びに前記酸化物に希土類(複合)酸化物または/及びアルカリ土類(複合)酸化物を添加してなる酸化物の群より選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項(1)記載の排気ガス浄化用触媒組成物。

(3) モノリス担体上に、(a)Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオラ

イトと、(b)Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属を含有する耐熱性酸化物とが担持されてなる排気ガス浄化用触媒。

(4) 前記(b)成分の耐熱性酸化物が、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、これらの複合酸化物、並びに前記酸化物に希土類(複合)酸化物または/及びアルカリ土類(複合)酸化物を添加してなる酸化物の群より選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項(3)記載の排気ガス浄化用触媒。

(5) モノリス担体が、セラミック質または金属材料で構成されてなる請求項(3)または(4)記載の排気ガス浄化用触媒。

(6) 前記(a)及び(b)成分が、実質的に均一に分散して担持されてなる請求項(3)、(4)または(5)記載の排気ガス浄化用触媒。

(7) 前記(a)及び(b)成分がそれぞれ前記担体上に層を形成して担持されてなる請求項(3)、(4)または(5)記載の排気ガス浄化用触媒。

(8) 前記担体上に前記(a)成分により第1層が形成され、該第1層上に前記(b)成分により第2層が

形成されてなる請求項(7)記載の排ガス浄化用触媒。

(9) 前記担体上に前記(b)成分により第1層が形成され、該第1層上に前記(a)成分により第2層が形成されてなる請求項(7)記載の排ガス浄化用触媒。

00 Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトと、耐熱性酸化物またはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成した後、該モノリス担体にPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液を含浸させ、乾燥または／及び焼成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

00 前記耐熱性酸化物が、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、これらの複合酸化物、並びに前記酸化物に希土類(複合)酸化物または／及びアルカリ土類(複合)酸化物を添加してなる酸化物の群より選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項00記

びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液により含有金属成分と高シリカゼオライトとをイオン交換するイオン交換工程、

③イオン交換工程後、耐熱性酸化物或いはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させる第2スラリー付着工程、及び

④第2スラリー付着工程後、乾燥または／及び焼成してPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液を含浸させ含有金属成分を担持する金属担持工程とからなる一連の工程を1または2以上繰り返す、その後乾燥または／及び焼成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

05 前記耐熱性酸化物が、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、これらの複合酸化物、並びに前記酸化物に希土類(複合)酸化物または／及びアルカリ土類(複合)酸化物を添加してなる酸化物の群より選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項04記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

05 耐熱性酸化物またはその前駆体とからなる

載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

02 Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトと、Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属を含有する耐熱性酸化物またはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

03 前記耐熱性酸化物が、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、これらの複合酸化物、並びに前記酸化物に希土類(複合)酸化物または／及びアルカリ土類(複合)酸化物を添加してなる酸化物の群より選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項02記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

04 ①Si/Al比が40以上の高シリカゼオライトまたはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させる第1スラリー付着工程、

②第1スラリー付着工程後、水熱合成または／及び乾燥または／及び焼成してPt、Pd、Rh、Ir及

スラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成した後、該モノリス担体にPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液を含浸させ、乾燥または／及び焼成する工程またはPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属を含有する耐熱性酸化物またはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成する工程と、Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトとからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成する工程とからなる処理を1または2以上繰り返すことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

07 前記耐熱性酸化物が、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、これらの複合酸化物、並びに前記酸化物に希土類(複合)酸化物または／及びアルカリ土類(複合)酸化物を添加してなる酸化物の群より選ばれる少なくとも1種の酸化物である請求項06記

載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒に関し、主に自動車用内燃機関の排気ガス浄化用の三元触媒に関する。

#### 【従来の技術】

内燃機関に用いる排気ガス浄化用触媒は、従来から種々提案されている。例えば、特開平1-135541号公報では、空燃比(A/F)が大きい燃料リーン側の酸素過剰雰囲気でもNO<sub>x</sub>を高率で浄化できる触媒として、Pt、Pd等の貴金属でイオン交換されたゼオライト触媒が提案され、また、特開平1-139144号公報には、同様にリーンバーンエンジン排気ガス浄化用触媒としてゼオライトに遷移金属をイオン交換担持した還元触媒とアルミナに貴金属触媒成分を担持した酸化触媒との混合物である触媒が提案されている。

更にまた、特開平2-56247号公報では、特にコールドスタート時での炭化水素の浄化率の

高い触媒として、担体上のゼオライトを主成分とする第1層とPt、Pd、Rh等の貴金属を主成分とする第2層からなる三元触媒が提案され、また、特開平2-174937号公報には、高価な触媒金属Rhの低減を目的に三元触媒として分子篩及び貴金属からなる触媒が提案されている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の特開平1-135541号、同1-139144号及び同2-56247号公報で提案された触媒は、いずれもゼオライトに貴金属を担持したものを触媒成分として用いているものの、ゼオライトのSi/Al比が触媒性能に与える影響まで検討していないため、Si/Al比によっては耐熱性が乏しく排気ガス浄化触媒として十分な機能を果たさない。また、特開平2-56247号公報で提案された触媒では、コールドスタート時は内層のゼオライト層に炭化水素を吸着させ、暖機後の離脱により酸化させ無毒化するものであるが、表層側が物質移動抵抗となり所定の効果を十分に得ることができない。

更に、特開平2-174937号公報で提案された触媒は、三元触媒として種々のゼオライトを用いているが、貴金属がいずれのゼオライトにも十分に付着していない系であるため、十分な排気ガス浄化触媒活性が得られない。

本発明は、耐熱性が十分あり、且つ排気ガス中のガス成分の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の浄化活性が高い三元触媒を提供することを目的とする。また、排気ガス浄化のために従来から必須とされる高価な触媒金属のRhの担持量を低減し、産出鉱石中のPt/Rh比の11~19以上、場合によっては担持量をゼロとしても、十分な浄化能を有する排気ガス浄化用三元触媒を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、(a)Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトと、(b)Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属を含有する耐熱性酸化物とからなる

排気ガス浄化用触媒組成物が提供される。

また、モノリス担体上に、上記排気ガス浄化用触媒組成物が担持されてなる排気ガス浄化用触媒が提供される。

更にまた、上記排気ガス浄化用触媒の各種の製造方法が提供される。第1の製造方法として、Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトと、耐熱性酸化物またはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または/及び焼成した後、該モノリス担体にPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液を含浸させ、乾燥または/及び焼成することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法が、第2の製造方法として、Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトと、Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属を含有する耐熱性酸化物またはその前駆体とからなる

るスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法が、第3の製造方法として、①Si/Al比が40以上の高シリカゼオライトまたはその前駆体からなるスラリーをモノリス担体に付着させる第1スラリー付着工程、②第1スラリー付着工程後、水熱合成または／及び乾燥または／及び焼成してPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液により含有金属成分と高シリカゼオライトとをイオン交換するイオン交換工程、③イオン交換工程後、耐熱性酸化物成いはその前駆体からなるスラリーをモノリス担体に付着させる第2スラリー付着工程、及び④第2スラリー付着工程後、乾燥または／及び焼成してPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液を合浸させ含有金属成分を担持する金属担持工程とからなる一連の工程を1または2以上繰り返す、その後乾燥または／及び焼成することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法が、第4の製造方

法として、耐熱性酸化物またはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成した後、該モノリス担体にPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属成分を含有する溶液を合浸させ、乾燥または／及び焼成する工程またはPt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属を含有する耐熱性酸化物またはその前駆体とからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成する工程と、Pt、Pd、Rh、Ir及びRuから選択される少なくとも1種の金属とイオン交換されたSi/Al比が40以上の高シリカゼオライトからなるスラリーをモノリス担体に付着させて、乾燥または／及び焼成する工程とからなる処理を1または2以上繰り返すことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の(a)成分の高シリカゼオライトは、よく知られる通常のゼオライトと同様、Siとその一部をAlで置換した四面体が酸素原子を介在して三次

元網目構造をとった結晶性アルミノ珪酸塩に代表され、アルミナ正四面体における正電荷の欠陥を補うため、通常ナトリウム(Na)等のカチオンを含有しているものであるが、通常のゼオライトがSi/Al比(原子比)1~5であるのに比し、約10~1000以上と高いものである。本発明においては、特に、Si/Al比が40~1000の高シリカゼオライトが好ましく、また、Na等のカチオンは、プロトン(H型)であることが好ましい。

Si/Al比が40以上の高シリカゼオライトは、耐熱性が増大し触媒の適用条件が緩和され有用性が高くなると共に、更に浄化効率も向上する。また、疎水性が増大し、排気ガス中の水分の吸着能より浄化対象のCO、HC及びNO<sub>x</sub>の吸着能が大きくなり、これらガス成分の浄化率が高くなる。更にまた、高シリカゼオライトの強い固体酸により浄化に有利なHC化学種が形成され、A/Fが小の燃料リッチ側でのHC浄化能が極めて増大する。

Si/Al比が40未満では排気ガス温度が約400~800℃の高温時にゼオライトの結晶構造が破壊され、一方、Si/Al比が1000を超えるとイオン交換サイト数が少なくなり、少量の触媒金属しかイオン交換できず、所定の触媒能が発現されにくく好ましくない。また、Na型の高シリカゼオライトは、特に800℃以上の温度でゼオライトの結晶構造が破壊され始めるので、高温下での使用はH型に比して好ましくない。

上記した本発明における高シリカゼオライトとしては、一般に市販されている合成ゼオライトのモービル社のZSM-5やUOP社のSilicaliteを用いることができる。また、X型、モルデナイト等のゼオライト骨格から脱アルミニウムする処理をしてSi/Al比を高めて用いることもできる。更に、希土類金属や卑金属等をゼオライト骨格中に取り込んだメタロアルミノシリケートを用いることもできる。

本発明の(a)成分は、上記ゼオライトとPt、Pd、Rh、Ir及びRuからなる白金族金属(以下、単に白

金族金属とする。)の少なくとも1種とを適当な水溶液にてイオン交換することにより得ることができる。白金族金属とイオン交換された高シリカゼオライトは、ゼオライトのケージ内の金属Mのカチオン(プロトンを含む。)と白金族金属イオンとがイオン交換されたものである。本発明において、イオン交換率は好ましくは約10%以上である。イオン交換率が10%未満であると触媒性能が十分でなく好ましくない。イオン交換率は、イオン交換時に用いる水溶液のpH及び濃度、白金族金属成分含有化合物の種類等を適宜選択することにより所定の交換率とすることができる。

高シリカゼオライトにイオン交換された白金族金属は、ゼオライトの交換サイトに固定されて分散性が高く、触媒活性を有効に保持すると共に、飛散されにくく、また、高温下においても凝集することなく長期間にわたり高活性を維持することができる。この点、通常の含浸法による金属担持では、金属が主としてゼオライトのマикроポアに担持されるため、ゼオライトと担持白金族金属

との相互作用が弱く、分散性が低く凝集し易く触媒性能が低いのに比して、本発明のイオン交換担持は優れている。また、本発明において、(a)成分には上記のイオン交換による白金族金属担持の他、要すれば含浸法により更に白金族金属を担持させることもできる。更にまた、Cu、Ni、Fe、Cr、Co、Mn、Ag、Re等の遷移金属を担持させることができる。これら遷移金属を担持する場合には、触媒として高価な白金族金属の添加量を減少させることができる。

本発明の(a)成分において、イオン交換する白金族金属の種類等は特に制限されるものでないが、本発明の触媒組成物及び触媒における触媒金属成分として特に高価なRhを(a)成分でイオン交換するのが好ましい。一般に三元触媒におけるNO<sub>x</sub>の選択的浄化に必須とされる白金族金属のRhは、排気ガス浄化触媒に通常用いられるγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と酸化雰囲気下で強力に作用して触媒失活の原因となる。しかし、本発明の高シリカゼオライトとイオン交換されたRhは、高温下、長期間にわたり高活

性を保持することになり、本発明の触媒が、耐久性に富み、工業的に極めて有用となる。

本発明の(a)成分の白金族金属をイオン交換した高シリカゼオライトには、更に酸素貯蔵能力を有するCeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の希土類(複合)酸化物(希土類酸化物及び/またはその複合酸化物を含むことを意味する。以下同様とする。)及び/または耐熱性を付与する目的でアルカリ土類(複合)酸化物(アルカリ土類酸化物及び/またはその複合酸化物を含むことを意味する。以下同様とする。)を約2~35重量%含有させることもできる。これらの酸化物の添加は、三元浄化性能範囲(ウィンドウ幅)や耐熱性が向上することになり本発明の触媒の適用が多様化して好ましい。上記酸化物の添加量が2重量%未満では前記効果が発現しにくく、35重量%を超えるとゼオライトの特異的な触媒効果を損ない好ましくない。これらCeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等は、通常の方法で添加含有させることができる。

また、担体へのコーティング用スラリーの調製

の際にバインダーとして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>等の耐熱性酸化物を少量例えば、2~20重量%添加してもよい。

次に、本発明の(b)成分について説明する。

本発明の(b)成分の耐熱性酸化物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、これらの複合酸化物、並びに前記酸化物に希土類(複合)酸化物または/及びアルカリ土類(複合)酸化物を2~35重量%添加してなる酸化物の群、即ち、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の酸化物、Al、Ti、Zr及びSiの2以上の元素を含有する複合酸化物、更に前記酸化物に希土類(複合)酸化物またはアルカリ土類(複合)酸化物を2~35重量%添加した酸化物、前記複合酸化物に希土類(複合)酸化物またはアルカリ土類(複合)酸化物を2~35重量%添加した酸化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>の酸化物に希土類(複合)酸化物及びアルカリ土類(複合)酸化物を2~35重量%添加した酸化物、及びAl、Ti、Zr及びSiの2以上の元素を含有する複合酸化物に希土類(複合)酸化物及びアルカリ土類(複合)酸化物

物を2～35重量%添加した酸化物からなる酸化物群から選ばれる1種以上から適宜選択することができる。

本発明において、(b)成分を上記(a)成分と共に配合することにより、(a)成分の高シリカゼオライトの特異的な触媒効果を更に助長し、三元浄化性能、特に着火特性を向上させる。希土類やアルカリ土類金属の添加量が、2重量%未満では後記する効果が発現しにくく、35重量%を超えると着火特性の向上が損なわれ好ましくない。この場合、アルカリ土類酸化物、例えば、BaOの添加により $Al_2O_3$ の耐熱性が向上し、希土類酸化物、例えば、 $CeO_2$ の添加により上記と同様に三元浄化性能範囲が広がり好ましい。好ましくは、 $\gamma-Al_2O_3$ の酸化物または $\gamma-Al_2O_3-CeO_2$ 、 $\gamma-Al_2O_3-La_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3-La_2O_3-CeO_2$ の複合酸化物が用いられる。

本発明の(b)成分は、上記した耐熱性酸化物に上記白金族金属の少なくとも1種を担持させて構成される。この(b)成分における白金族金属の含有量

に好ましくは $15 \sim 30 \text{ g/ft}^2$  ( $0.53 \sim 1.06 \text{ g/l}$ )である。上記範囲の白金族金属の担持量で、排気ガス浄化触媒として有効に作用し、且つ特に耐久性に優れるのは、前述したように高シリカゼオライトに白金族触媒金属をイオン交換により、高分散性で担持するためである。 $10 \text{ g/ft}^2$  ( $0.35 \text{ g/l}$ )未満の場合は、排気ガス浄化用触媒として着火特性、耐久性に問題があり、また $60 \text{ g/ft}^2$  ( $2.11 \text{ g/l}$ )、特にRh、Ptを担持する場合は $95 \text{ g/ft}^2$  ( $1.24 \text{ g/l}$ )を超えるとコスト的に好ましくない。特に $15 \sim 30 \text{ g/ft}^2$  ( $0.53 \sim 1.06 \text{ g/l}$ )とするのが工業的にはコスト上好ましい。本発明の触媒においては、白金族金属の最も高価なRhを、従来の排気ガス浄化用触媒が $5 \text{ g/ft}^2$  ( $0.18 \text{ g/l}$ )以上担持させる必要があったのに対し、 $5 \text{ g/ft}^2$  ( $0.18 \text{ g/l}$ )未満の担持量でも十分に $NO_x$ の $N_2$ への選択的還元能を発現でき、更に $0 \sim 2 \text{ g/ft}^2$  ( $0 \sim 0.07 \text{ g/l}$ )の担持量でも、低温で被毒物質低含有量等の比較的穏和な条件で使用される場合

は、(a)成分中にイオン交換された白金族金属の添加量に依存させ所望の量を適宜担持することができるが、(a)成分のゼオライトにイオン交換された白金族金属の添加量と同程度かそれよりも多くするのが、着火特性向上の点で好ましい。

本発明の触媒組成物及び触媒において、成分(a)及び(b)中に含有する白金族金属の種類は、同一のものであっても、異なるものであってもよい。好ましくは成分(a)と成分(b)とは異種の白金族金属を含有するように形成する。特に、Rhは上記のように高シリカゼオライトにイオン交換で含有させるようにし、Rhと合金を形成し易いPd、Ptは耐熱性酸化物に担持含有させるのが好ましい。

また、本発明の触媒組成物及び触媒において、成分(a)にイオン交換された白金族金属の含有量とこの成分(b)の白金族金属含有量、即ち触媒中に含有する白金族金属の総担持量は、例えばモノリス体担持触媒において、 $10 \sim 60 \text{ g/ft}^2$  ( $0.35 \sim 2.11 \text{ g/l}$ )、好ましくは $10 \sim 35 \text{ g/ft}^2$  ( $0.35 \sim 1.24 \text{ g/l}$ )の範囲が好ましく、更

には、実用上十分な選択性を発現できる。従って、Rhの担持量は、使用条件等により適宜選択することができ、従来法に比し低減化できるので、白金族金属の採鉱比率、例えば、一般に鉱脈により異なる採鉱比率範囲のPt/Rh比11～19まで低減することもできる。

本発明の成分(a)と成分(b)との構成重量比は、成分(a):成分(b)が10～85:90～15とするのが好ましい。成分(a)が10重量%未満では、白金族金属イオン交換ゼオライト特有の性能、特にアンモニア( $NH_3$ )生成量の低下が得られず、また、85重量%を超えると特に着火性能が劣り好ましくない。

本発明の触媒組成物は、上記のように成分(a)のゼオライトを構成する $H^+$ 等の陽イオンとPt、Pd、Rh、Ir及びRuの白金族金属の少なくとも1種とがイオン交換された高シリカゼオライトと、(b)成分のPt、Pd、Rh、Ir及びRuの白金族金属の少なくとも1種が含有される $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 等を含む耐熱性酸化物とから構成されるもので、それ自体がベレ

ット状等の形態で、排気ガス浄化用触媒として用いることができる。更にまた、上記触媒組成物を構成する成分(a)及び(b)を好ましくはハニカムモノリス体の担体に各種の方法により担持して触媒とする。

いずれの形態を採るかは、使用目的及び条件に応じて適宜選択することができる。

本発明のモノリス担体は、一般にハニカム構造体といわれ、実質的に均一な隔壁で囲まれた貫通孔を有する構造体を意味する。モノリス担体の材料としては、コーディエライト、ムライト等のセラミック質のもの、Fe-Cr-Al合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフェイル型のメタル質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形したメタル質のものが好適に用いられる。

また、ハニカム担体の孔形状は、四角、三角等の多角形、波形状等任意の形状でよく、その外形は設置する排気ガスが排気される排気系の内形状に適した所定形状に形成することができる。

本発明の触媒において、上記ハニカム担体に上

記成分(a)及び(b)を膜状に被覆する場合、膜厚は10～100 $\mu$ mの範囲とするのが好ましい。10 $\mu$ m未満では耐久性に問題があり、100 $\mu$ mを超えると圧力損失が大きくなり好ましくない。通常は、四角形状セルでセル厚が6mil(150 $\mu$ m)、セル数400 $\text{cm}^2$ (52セル/ $\text{cm}^2$ )を有するハニカム体において、担体単位重量(体積)当たり10～60重量%(35～230g/l)の本発明の触媒組成物を担持させる。

本発明の触媒において、モノリス担体上に担持する上記構成成分(a)及び(b)は、混合状態で存在してもよいし、また、各成分のいずれか一方が表層を形成し、各成分が上下に層を形成する状態で存在してもよい。構成成分の存在状態は、排気ガス中の浄化物濃度等被処理排気ガスの状態及び浄化条件に応じて、構成成分中の金属の種類、含有量等と併せて適宜選択することができる。

例えば、 $\text{NO}_x$ を高浄化率で除去するには、イオン交換されたRhを含有する成分(a)が表層を形成するのが好ましく、HCを高率で除去する場合は、

混合状態または成分(a)が表層を形成するのが好ましい。また、重金属等の被毒物の付着を主目的とする場合は、成分(a)または(b)のいずれかがPtを含有して表層を形成するのが好ましい。

本発明において、構成成分(a)の白金族金属イオン交換ゼオライトは、Si/Al比が40以上のゼオライトを $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ mol/lのカチオン型金属イオンを含有する溶液に浸漬し、常温から100℃、好ましくは80～90℃で約2時間以上静置、攪拌または運流しながら白金族金属成分をイオン交換し、要すれば濾過、水洗を繰り返して、イオン交換された白金族金属以外を除去する。イオン交換後は、通常、80～150℃で乾燥し、更に300℃～1000℃の温度、酸化または還元雰囲気下で約1～10時間焼成する。焼成温度が1000℃を超えると白金族金属が凝集するため好ましくない。しかし、従来、800℃以上の焼成で白金族金属が凝集していたことに比し、極めて耐久性が向上していることがこれからも分かる。

本発明の触媒は、上記のように(a)成分及び(b)成分をハニカム担体に混合状態または層状態で担持させることができる。

触媒の製造方法としては、一般に(a)及び(b)成分のスラリーを用いて、スプレー塗布や担体の浸漬等により行うことができる。この場合においても、上記のように成分(a)及び(b)は、混合状態で担持してもよいし、また各成分が層を形成してもよい。具体的には、下記のようにして製造することができる。

(a)成分及び(b)成分を混合状態で担持させる方法としては、先ず、上記のようにして調製した白金族金属イオン交換高シリカゼオライトの成分(a)と耐熱性酸化物、例えば、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CeO}_2$ またはそれらの前駆体、更に要すればアルミナゾル等の無機バインダーや解膠剤、有機バインダーを添加して所望の組成のウォッシュコートに適合したスラリーを調製する。次いで、得られたスラリーにモノリス担体を浸漬し、所定の膜厚にスラリーを付着させた後、例えば100℃で乾燥し、更に焼成

した後、所定の濃度の白金族金属成分を含有するカチオン型またはアニオン型の溶液を含ませ、上記と同様に乾燥、焼成する。この場合、高シリカゼオライトは疎水性であり、且つ既に交換サイトが白金族金属でイオン交換されているため、親水性の耐熱性酸化物に大部分の白金族金属が担持される。

また、例えば、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 系粉末に先ず所定量の白金族金属成分を含浸担持させ、その後上記と同様に乾燥、焼成して白金族金属含有耐熱性酸化物を調製する。得られた白金族金属含有耐熱性酸化物と、上記方法により調製した白金族金属イオン交換高シリカゼオライトとを混合して、上記方法と同様にウォッシュコートに適合したスラリーを調製した後、同様にして触媒を得ることができる。この方法は、耐久性の点で優れている。

複数の白金族金属を担持する場合は、上記のイオン交換法及び含浸法を用いてそれぞれ別々に担持してもよいし、同時に担持してもよい。

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものでない。

#### 実施例1

##### 〔ゼオライトの選択〕

市販されている第1表に示したSi/Al比の異なるH型のモルデナイトゼオライトA及びZSM-5ゼオライトB～E、前記ゼオライトAを塩酸で煮沸処理してSi/Al比を高めたゼオライトF及びNa型のZSM-5ゼオライトGを本発明の成分(a)を構成するゼオライト成分として用いた。なお、ゼオライトGのアルカリ金属含有量は0.85重量%で、その他のゼオライトのアルカリ金属含有量は0.1重量%以下であった。

ここで、用いた各ゼオライトの常温時、電気炉中で900、1000及び1100℃の各温度で5時間加熱処理した後に測定したBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )を、それぞれ第1表に示した。

(以下、余白)

更にまた、上記成分(a)及び(b)混合のモノリス担体への担持方法を複数繰り返して行い、それぞれ異なる白金族金属成分を含有する成分(a)及び(b)混合層を複数層被覆することもできる。

また、モノリス担体に、成分(a)及び(b)を層状に被覆する方法としては、上記の混合被覆と同様に(a)成分または(b)成分のスラリーを調製して、所定の順に層を形成するようにスラリーを付着して被覆することができる。この場合、モノリス担体上の第1層として成分(a)を形成する場合は、予めイオン交換高シリカゼオライトを調製せずに、高シリカゼオライトまたはその前駆体のスラリーを調製して付着させ水熱合成または乾燥後、焼成を経て白金族金属成分をイオン交換させてもよい。

成分(a)及び(b)を層状に被覆する場合も、複数被覆処理を繰り返して行い、多層構造とすることができる。

上記触媒の製造方法は、所望の触媒形態等に応じて適宜選択することができる。

(実施例)

第1表

ゼオライト 種類	Si/Al モル比	常温	加熱処理温度（℃）		
			900	1000	1100
		B E T比表面積（m <sup>2</sup> /g）			
A	1 4	360	120	30	<1
B	4 8	410	400	300	30
C	1 3 0	415	410	360	285
D	2 1 5	405	405	360	320
E	5 0 0	400	400	360	350
F	5 0	400	400	310	45
G	2 0 0	350	30	5	<1

上記第1表より明らかなように、ゼオライトの耐熱性はSi/Al比に依存することが分かり、一般に自動車排気ガス用触媒として使用する場合の最高使用温度は1000℃であり、1000℃においても高比表面積を保持するものであることから、Si/Al比が40より大きなゼオライトである必要があることが分かる。



更に、ゼオライトGは、Si/Al比が200と高シリカであるにも拘らず、加熱処理により比表面積が低下した理由は、Na型によるものと推定される。従って、本発明において使用するゼオライトはH型またはNa型ゼオライトを予め又は白金金属とイオン交換後にH型に変換しなければならないことが分かる。

[触媒組成物及び触媒の調製法]

上記ゼオライトBに、 $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l のカチオン型白金錯塩水溶液( $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ )を用いて90℃で24時間処理して、Ptをイオン交換した。その後真空濾過しながら水洗を5回繰り返した。得られた濾過物を100℃で16時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成して、Pt-イオン交換ゼオライト粉末を得た。この場合のPtの含有量は0.83重量%であった。

得られたPt-イオン交換ゼオライト粉末50部と市販のBET比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 40部との混合物に、酢酸セリウムとセリア粉末との混合物をセリア換算で10部加え、更に水1

50部と解剤として酢酸を添加してポットミルで解砕し、スラリーとした。

次いで、日本ガイシ陶製のコーディエライト質ハニカム体(正方形セル、セル厚6mil(150 $\mu\text{m}$ )、セル数400セル/ $\text{in}^2$ (62セル/ $\text{cm}^2$ ))に、上記で得られたスラリーを用いてハニカム体単位重量当たり30重量%(110g/l)となるようにスラリーを付着させ、120℃で2時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成してハニカム焼結体を得た。

得られたハニカム焼結体にPtの総担持量が30g/ $\text{ft}^2$ (1.06g/l)となるように、必要な仕込みPt量をイオン交換ゼオライト中のPt量より算出し、当該濃度の塩化白金酸水溶液(アニオン型)を含浸させハニカム焼結体中の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ にPtを担持させた後、120℃で2時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成してゼオライト成分(a)と耐熱性酸化物成分(b)とが分散状態にモノリス担体に担持された触媒①を得た。

得られた触媒①のモノリス担体上に担持形成さ

れた触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

ゼオライトC、D及びEを用いて、上記と同様にして触媒②、③及び④を調製した。得られた各触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

(以下、余白)

第 2 表		(a)白金-金銀付、交換セオライト		(b)耐熱性化合物		焼 成	
特 記	ゼオライト類	白金- 金銀	交換 セオライト	白金- 金銀	酸化物種類	白金- 金銀	焼 成 温度 (℃)
1	① B	Pl	25	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	② C	Pl	70	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	③ D	Pl	78	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	④ E	Pl	82	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
2	⑤ C	Pl	8	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑥ C	Pl	20	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑦ C	Pl	86	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑧ C	Pl	67	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
3	⑨ C	Pl	70	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑩ C	Pl	70	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑪ C	Pl	86	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑫ C	Pl	67	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
4	⑬ C	Pl	21	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑭ C	Pl	70	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑮ C	Pl	86	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑯ C	Pl	90	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
5	⑰ C	Pl	70	10	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	90
	⑱ C	Pl	70	85	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	15
	⑲ C	Pl	21	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	⑳ C	Pl	21	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
6	㉑ C	Pl	21	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉒ C	Pl	10	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉓ A	Pl	25	50	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉔ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
7	㉕ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉖ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉗ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉘ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
8	㉙ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉚ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉛ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉜ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
9	㉝ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉞ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㉟ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50
	㊱ B	Pl	25	100	T-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Co <sub>2</sub>	Pl	50

### 实施例 2

ゼオライトCを用いて、イオン交換時間を調整することによりイオン交換率を8%及び20%となるようにして、P<sub>1</sub>-イオン交換ゼオライト粉末を調製した以外は、実施例1と同様にして触媒⑤及び⑥を得た。

得られた各触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

### 比較例 1

市販のゼオライト A を用いた以外は、実施例 1 と同様にして触媒②を得た。

得られた触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

### 比較例 2

実施例 1 と同様にして、得られたハニカム焼結体に Pt を含浸担持せずに、そのまま触媒とする触媒 (3) を得た。

また、Pレーイオン交換ゼオライト粉末のみのスラリー付着する以外は実施例1と同様にして、得られたハニカム焼結体を触媒④とした。

更に、ゼオライトBをPLIオン交換せずにそのまま用いる以外は、実施例1と同様にして触媒⑤を得た。

更にまた、ゼオライトBにアニオン型塩化白金塩水溶液を用いて、常温にてPtを含浸担持させ、濾過後洗浄せずに550℃で3時間焼成してPtを最終的に15 g/ft<sup>3</sup> (0.53 g/l) 含有するゼオライト粉末を調製した。得られた非イオン交換Pt含有ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例1と同様にして触媒⑤を得た。

得られた各触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

### 比較例 3

イオン交換ゼオライト粉末を用いることなく、耐熱性酸化物の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  のみを用いる以外は、実施例 1 と全く同様にして触媒②を得た。

また、同様にして第2表に示した貴金属成分を含有する水溶液を含浸させ、当該白金族金属成分を担持させた触媒②、④及び⑩を得た。

得られた各触媒の触媒組成物の構成成分及び組

成比等を第2表に示した。

### 実施例3

ゼオライトCを用いて、第2表に示した各貴金属をイオン交換したゼオライト粉末を調製し、調製したイオン交換高シリカゼオライトを用いて、実施例1と同様にして、更に得られたハニカム担体に第2表に示した貴金属を含浸担持するようにして触媒⑦～⑨を得た。なお、貴金属イオン交換は、Pdは $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 、Rhは $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ の塩をそれぞれ用いた。

得られた各触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

### 実施例4

ゼオライトCにPdをイオン交換した後、更に酢酸銅水溶液を用いてCu成分をイオン交換したPd-Cuイオン交換ゼオライト粉末を用いた以外は、実施例3の触媒⑦の調製と同様にして触媒⑩を得た。

得られた触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

実施例1と同様にコーディオライト質ハニカム体に得られたスラリーを付着させ、120℃で2時間乾燥後、550℃で3時間焼成して、ハニカム焼結体の触媒⑪を得た。

また、上記で得られたRh-イオン交換ゼオライト粉末のスラリーを用いて、同様のコーディオライト質ハニカム体に単位重量当たり15重量%付着させ同様に乾燥焼成し、更に得られたRh-イオン交換ゼオライト担持のハニカム焼結体上に、更に上記で得られたPt含有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ のスラリーを同様に単位重量当たり15重量%付着被覆して同様に乾燥焼成し、触媒組成物の成分(a)及び(b)とが層状に担持された触媒⑫を得た。

更にまた、上記とスラリー被覆を逆にして先ずコーディオライト質ハニカム体上にPt含有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ を付着被覆した後、Rh-イオン交換ゼオライトを付着被覆した触媒⑬を得た。

得られた各触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

### 実施例7

### 実施例5

ゼオライトCを用い、Pt-イオン交換ゼオライト粉末と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ との比を第2表に示したようにした以外は、実施例1と同様にして触媒⑭及び⑮を得た。

得られた各触媒の触媒組成物の構成成分及び組成比等を第2表に示した。

### 実施例6

ゼオライトCを用い、Rh-イオン交換ゼオライト粉末を実施例3と同様にして得た。

一方、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 80部に、酢酸セリウム及びセリア粉末とをセリア換算で20部混合し、アニオン型塩化白金酸水溶液と酢酸とを更に添加してポットミルで解砕して得られたスラリーを120℃で16時間乾燥し、更に550℃で3時間仮焼して貴金属含有耐熱性酸化物であるPt含有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ を得た。

Rh-イオン交換ゼオライト粉末と上記で得られたPt含有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ とを各50部ポットミルにて湿式解砕してスラリーを得た。

### 〔触媒の評価〕

上記のように調製した触媒①～⑫について、その触媒の着火特性、三元特性及び副生成物 $\text{NH}_3$ の発生量を測定して、触媒能を評価した。

着火特性は、 $A/F=14.6$ の模擬排気ガス(合成ガス)を用いて、触媒を8℃/minで100℃から550℃まで定速昇温して、排気ガス中の各ガス成分の転化率が50%となる時の温度を着火温度 $T_{50}\text{ }(^{\circ}\text{C})$ とした。

三元特性は、反応温度550℃における空燃比 $A/F=14.0$ (燃料リッチ(R))、 $A/F=14.6$ (燃料当量(S))及び $A/F=15.0$ (燃料リーン(L))の3点における排気ガス中の各ガス成分の転化率を測定して代表特性とした。

副生成物 $\text{NH}_3$ の発生量は、三元特性測定の際に空燃比 $A/F=14.5$ (燃料リッチ(R))及び $A/F=14.6$ (燃料当量(S))の2点で排気ガスを採取しインドフェノール法(JISK0099)を用いて湿式法にて測定した。

なお、測定時のSV（空間速度）値は、全て50000Hr<sup>-1</sup>であった。また、A/F=14.6の場合の排気ガスは、CO1.7%、HC2760ppm（カーボン基準）、NO<sub>x</sub>950ppm、O<sub>2</sub>1.3%、H<sub>2</sub>0.6%、CO<sub>2</sub>13.2%、H<sub>2</sub>O10.0%、SO<sub>2</sub>23ppm及び残余量のN<sub>2</sub>からなる組成（体積比）であった。

得られた結果を第3表に示した。

（以下、余白）

第3表

燃 煤 初 期 特 性													
燃 煤 性 质		着火特性 T50% (℃)		三 元 特 性								NH <sub>3</sub> 发生量 (ppm)	
				燃 化 率 (%)									
				CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO		HC		NO <sub>x</sub>		
①	150	220	55.0	99.2	99.1	15.0	97.6	99.3	85.5	97.5	15.0	50	0
②	155	220	54.3	99.5	99.5	16.5	97.5	99.2	88.8	97.4	15.5	40	0
③	165	215	54.8	99.2	99.3	16.4	97.4	99.3	87.2	97.1	14.8	60	0
④	170	250	50.8	99.4	99.4	15.1	97.3	99.1	84.8	96.6	14.2	70	0
⑤	200	270	50.5	99.3	99.2	14.8	97.2	99.2	84.1	95.8	14.1	70	0
⑥	180	240	52.8	99.2	99.3	15.8	96.8	99.1	87.4	97.3	14.8	50	0
⑦	220	240	31.5	99.1	99.3	60.5	95.6	99.6	75.0	94.5	5.0	30	0
⑧	150	200	59.8	99.4	99.6	62.4	97.3	99.5	99.5	99.8	25.0	20	0
⑨	165	205	58.2	99.3	99.7	58.2	96.9	99.7	99.8	99.7	20.2	20	0
⑩	160	210	55.4	99.4	99.6	54.8	96.8	99.5	98.4	99.4	18.1	30	0
⑪	150	200	50.2	99.4	99.5	63.4	97.8	99.3	98.2	99.8	18.6	30	0
⑫	140	195	58.2	99.4	99.6	61.8	97.4	99.5	99.8	99.8	24.3	20	0
⑬	140	205	58.2	99.4	99.6	59.4	96.9	99.7	98.1	99.8	20.8	30	0
⑭	145	205	56.4	99.5	99.6	58.5	97.3	99.5	98.2	99.8	20.1	30	0
⑮	170	205	49.5	99.3	99.4	68.5	98.2	99.5	98.2	99.9	18.5	20	0
⑯	230	245	33.5	99.1	99.3	62.1	95.8	99.5	78.0	94.3	6.2	30	0
⑰	170	230	49.5	99.4	99.5	49.2	96.6	99.6	98.0	99.7	18.8	80	0
⑱	160	215	56.4	99.4	99.6	56.2	97.1	99.5	98.5	99.5	18.3	30	0
⑲	140	210	59.2	99.3	99.6	59.8	96.7	99.7	98.0	99.7	17.8	30	0
⑳	140	200	54.8	99.4	99.6	58.0	96.9	99.6	98.1	99.7	16.8	30	0
㉑	145	215	58.1	99.3	99.5	60.4	96.9	99.7	98.1	99.7	20.4	30	0
㉒	150	225	45.7	99.2	99.1	11.4	97.6	99.2	82.5	96.0	8.1	70	0
㉓	350	330	45.3	99.2	99.3	13.2	97.4	99.1	80.3	94.8	9.2	50	0
㉔	320	340	46.5	99.4	99.5	17.0	97.5	98.5	90.2	96.5	14.8	40	0
㉕	170	250	45.7	99.2	99.3	11.4	97.6	99.2	85.4	96.1	7.1	300	15
㉖	155	220	44.8	99.3	99.2	10.6	96.8	99.3	48.4	95.7	6.8	500	20
㉗	150	240	50.2	99.4	99.4	10.8	96.6	99.5	54.7	96.5	7.0	600	20
㉘	230	250	28.6	99.2	99.6	55.4	95.9	97.6	68.9	93.2	4.5	240	20
㉙	150	215	57.0	99.3	99.3	46.4	94.2	99.6	94.5	99.7	19.2	30	0
㉚	160	220	48.7	99.4	99.5	40.4	96.3	99.4	97.6	99.7	19.4	60	0

表中 (R) は燃焼リッチ、(S) は燃焼当量及び (L) は燃焼リーンでの測定をそれぞれ表す。

〔耐久試験〕

排気量2000ccのエンジンを用いて、触媒床入口ガス温度が750℃（触媒床温度約800℃）となるように当量点近傍にて60秒間運転し、その後燃料を5秒間カットして燃料リーン側にシフトさせるサイクルにて総計100時間エンジングした。

その後の触媒について、耐久試験前の触媒と同様に着火特性、三元特性及び副生成物NH<sub>3</sub>の発生量を測定して、触媒能を評価した。

得られた結果を第4表に示した。

（以下、余白）

第4表

触媒	耐久試験後触媒特性										NH <sub>3</sub> 発生量 (ppm)	
	着火特性 T50% (°C)		三元特性 転化率 (%)									
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
①	350	360	350	90.5	92.7	8.6	82.5	80.3	45.0	82.8	2.4	75
②	330	340	340	95.2	94.2	10.2	84.4	85.1	45.0	87.3	2.8	50
③	335	345	345	90.3	93.2	9.5	82.8	81.7	42.0	81.4	1.9	80
④	350	365	365	88.2	91.0	8.2	80.3	80.5	41.0	80.2	1.5	90
⑤	370	370	370	88.5	91.5	10.0	80.5	80.7	40.8	80.4	1.6	95
⑥	345	345	345	90.8	93.4	8.5	83.8	84.2	42.8	84.8	2.7	60
⑦	280	345	370	95.0	99.1	38.1	86.7	80.1	15.0	80.3	2.7	100
⑧	240	255	265	99.2	99.5	47.4	97.1	98.4	98.8	99.5	22.8	30
⑨	250	300	265	99.2	99.4	44.4	96.8	97.8	81.8	94.1	18.5	40
⑩	315	320	320	93.5	99.4	42.4	96.5	97.4	79.5	88.5	17.4	70
⑪	310	310	310	98.5	99.2	46.2	96.5	97.7	78.5	88.2	16.3	70
⑫	240	290	280	95.4	99.3	99.5	48.4	96.8	97.3	98.1	24.0	30
⑬	300	310	315	92.8	99.2	99.5	43.8	96.2	96.5	80.8	92.1	19.4
⑭	335	315	315	92.8	99.3	99.5	45.4	96.8	96.5	80.2	91.8	18.2
⑮	300	310	315	91.5	99.2	99.5	50.4	96.5	97.2	78.0	90.5	15.8
⑯	285	350	370	98.8	99.0	38.3	85.8	84.2	14.8	82.1	2.7	80
⑰	340	360	370	96.1	99.2	99.3	41.4	96.3	97.2	75.0	80.5	17.4
⑱	320	330	330	99.2	99.3	99.4	47.2	96.4	97.5	79.2	85.8	18.1
⑲	290	300	310	92.8	99.3	99.5	45.7	96.8	97.2	81.8	92.4	19.4
⑳	290	295	300	91.4	99.1	99.5	44.2	96.3	97.4	80.8	87.8	17.5
㉑	300	310	315	92.1	99.2	99.4	47.8	96.4	97.4	82.4	92.6	18.4
㉒	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉓	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉔	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉕	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉖	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉗	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉘	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉙	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉚	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉛	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉜	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉝	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉞	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㉟	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊱	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊲	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊳	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊴	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊵	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊶	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊷	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊸	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊹	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊺	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊻	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊼	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊽	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊾	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350
㊿	420	430	430	91.5	91.5	8.1	39.5	75.5	19.5	27.5	0.5	350

表中 (R) は燃料リッチ、(S) は燃料リーンでの測定をそれぞれ表す。

平成4年1月20日

特許庁長官 深沢 亘 殿

## 比較例 4

上記実施例 7 と同様にして、触媒②～⑩について、触媒の評価及び耐久試験を行い、その結果をそれぞれ第 3 表及び第 4 表に示した。

## 【発明の効果】

本発明の排気ガス浄化用触媒及び触媒組成物は、Si/Al比が40以上の高シリカゼオライトを用い、且つそれにイオン交換により白金族金属成分を担持したイオン交換高シリカゼオライトを触媒成分とするため、触媒性能、耐久性及び耐熱性に優れる。空燃比が小さい燃料リッチ側の排気ガスの炭化水素の浄化能が優れる。また、高価なRhが少なくても特に副生成物のNH<sub>3</sub>の発生量が少なく高活性が得られ、更に、製造方法も簡便であり容易であり、工業的に有用である。

代理人 弁理士 渡邊 一平

## 1 事件の表示

平成2年特許願第305429号

## 2 発明の名称

排気ガス浄化用触媒組成物、排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町2番56号

名称 日本碍子株式会社

## 4 代理人 〒103

居所 東京都中央区日本橋久松町13番3号

木下ビル2階 電話 03(3667)6148

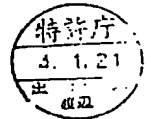
氏名(8861)弁理士 渡邊 一平

## 5 補正命令の日付

自 発

## 6 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



## 7 補正の内容

- (1) 明細書第36頁第7行の「最終的に15g/ft<sup>3</sup> (0.53g/L)」を削除する。

以 上